

BEST AVAILABLE COPY

PCT/EP 03 / 02281

MODULARIO
I.C.A. - 101



Mod. C.E. - 1-4-7

REC'D 15 APR 2003

WIPO

PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: *Invenzione Industriale*

N. *FI2002/A 000030*

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

20 FEB 2003

Roma, li



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

IL DIRIGENTE

Poll. Polla

dr. Polla Galleppa

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO

marca
da
bollo

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

1) Denominazione COLOROBIA ITALIA S.P.A. codice 00435210489 SP
Residenza SOVIGLIANA-VINCI (FI)
2) Denominazione _____ codice _____
Residenza _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Livio Brighenti cod. fiscale _____
denominazione studio di appartenenza NOTARBARTOLO & GERVASI S.P.A.
via Lungarno Amerigo Vespucci n. 24 città FIRENZE cap 50123 (prov) FI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____

gruppo/sottogruppo ☐ / ☐

Coloranti ceramici in forma di sospensioni nanometriche.

ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA ☐ / ☐ / ☐ N. PROTOCOLLO ☐

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) BALDI Giovanni 3) BARZANTI Andrea
2) BITOSI Marco 4) _____

F. 'PRIORITA'

Nazione o
organizzazione

Tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

1) _____ ☐ / ☐ / ☐ ☐ _____
2) _____ ☐ / ☐ / ☐ ☐ _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominato

H. ANNOTAZIONI SPECIALI
NESSUNA

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag 18
Doc. 2) ☐ PROV n. tav 00
Doc. 3) ☐ ~~RIS~~
Doc. 4) ☐ RIS
Doc. 5) ☐ RIS
Doc. 6) ☐ RIS
Doc. 7) ☐

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
designazione inventore
documenti di priorità con traduzione in italiano
autorizzazione o atto di cessione
nominativo completo del richiedente

attestati di versamento, totale lire EURO Centocinquantotto/51

obbligatorio

COMPILATO IL 08 / 03 / 2002 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Livio Brighenti

CONTINUA (SI/NO) ☒ NO

NOTARBARTOLO & GERVASI spa

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO) ☒ SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

2002A000038
CAMERA COMMERCIO FIRENZE

codice 48

Reg. A

L'anno DUENTRADUE, il giorno OTTO del mese di MARZO

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopralportato.

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

NESSUNA

IL DEPOSITANTE

Brighenti



L'UFFICIALE ROGANTE

FI 0002A 000038

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

UMERO DOMANDA _____
UMERO BREVETTO _____

REG. A

DATA DI DEPOSITO ☐ / ☐ /
DATA DI RILASCIO ☐ / ☐ /

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione COLOROBBIA ITALIA S.P.A.
Residenza SOVIGLIANA-VINCI (FI)

D. TITOLO

Coloranti ceramici in forma di sospensioni nanometriche.

Classe proposta (sez./cl./scl/)

(gruppo sottogruppo)

☐ /

L. RIASSUNTO

Sono descritti coloranti ceramici costituiti da sospensioni di particelle di dimensioni nanometriche la loro produzione ed il loro uso.

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA
AGENZIA 478 AGROALIMENTARE
PZZA DEI GIUSTIZI 1 50122 - FIRENZE
Ufficio Brevetti
Il Funzionario

M. DISEGNO

FI 2009A 700038

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo:

COLORANTI CERAMICI IN FORMA DI SOSPENSIONI NANOMETRICHE

a nome: COLOROBBIA ITALIA SpA

con sede in: Sovigliana-Vinci (FI)

Inventori Designati: Giovanni BALDI , Marco BITOSSI, Andrea BARZANTI

Depositato il con il No.

Campo dell'invenzione

La presente invenzione riguarda coloranti per la colorazione di materiali ceramici utilizzabili negli usuali processi di cottura impiegati per la produzione di questi materiali.

Stato dell'arte

I materiali ceramici sono materiali inorganici non metallici, costituiti da elementi metallici e non metallici legati fra loro prevalentemente da legami ionici e/o covalenti.

Le composizioni chimiche variano notevolmente da composti semplici a miscele costituite da molte fasi complesse, anche amorfe, legate tra loro.

La colorazione dei materiali ceramici rappresenta uno dei settori di ricerca più importanti per la messa a punto di nuovi prodotti utili a questo scopo.

I coloranti per materiali ceramici devono infatti rispondere a particolari criteri di brillantezza e di conservazione della tonalità ed inoltre devono avere struttura e composizione capaci di garantirne la stabilità alle alte temperature cui vengono sottoposti durante le fasi di produzione dei prodotti finali.

Per coloranti ceramici, secondo l'invenzione, si intendono gli ossidi metallici cromofori ed i pigmenti ceramici.

Gli ossidi metallici cromofori sono quelli capaci di impartire una colorazione a



FI 2002A000038

materiali costituiti da vetro o da componenti vetrose.

Essi si disciolgono nel vetro che si forma per fusione delle materie prime costituenti il materiale ceramico conferendogli le tipiche colorazioni dello ione di transizione nella struttura vetrosa.

Questi colori dipendono sia dalla struttura elettronica dello ione, e quindi anche dal suo stato di ossidazione, sia dalla composizione chimica della parte vetrosa.

Gli ossidi metallici cromofori trovano applicazione nel vetro e nella tecnologia ceramica nel campo degli smalti e delle graniglie a secco.

Tra gli ossidi metallici cromofori possiamo ricordare come esempi: Fe^{2+} (verde), Fe^{3+} (bruno), Mn^{3+} (porpora), Cu^+ (rosso), Cu^{2+} (azzurro nei vetri sodio silicatici e verde nei vetri piombici), Co^{2+} (blu), Cr^{3+} (verde).

Una classe particolare di coloranti ceramici è poi costituita dai coloranti metallici, particelle di metalli ridotti allo stato elementare come ad esempio Au^0 , Ag^0 e Cu^0 che impartiscono alla massa vetrosa una colorazione rispettivamente di rosso, giallo e rosso scuro.

I pigmenti ceramici sono polveri cristalline normalmente prodotti calcinando ad alta temperatura una miscela di materie prime costituita generalmente da ossidi, ossidi misti, carbonati, silicati dei metalli delle serie di transizione od elementi delle terre rare solfuri o seleniuri in presenza di opportuni agenti mineralizzanti, in genere fluoruri e carbonati di metalli alcalini ed alcalino terrosi, ed in condizioni di cottura che possono essere ossidanti o riducenti.

Il prodotto ottenuto dalla calcinazione viene sottoposto ad una ulteriore macinazione per produrre granuli aventi appropriate dimensioni e quindi ad un lavaggio per la rimozione dei sali solubili rimasti (in genere fluoruri e vanadati).

La macinazione, normalmente eseguita in mulini tipo Asling con sfere di allumina sinterizzata consente di ottenere granuli di dimensioni non inferiori ai 2 micron, utilizzando tecniche più sofisticate si può arrivare a finezze di d_{50} 1-1,5 micron, ad esempio per mezzo di mulini a vibrazione a microsfeere o con micronizzatori particellari a pressione tipo Osokawa.

Il lavaggio è necessario per eliminare i composti solubili e/o tossici che avrebbero un effetto negativo sulla successiva applicazione dei pigmenti nelle ordinarie tecnologie ceramiche.

Dopo il lavaggio è necessaria una ulteriore operazione di essiccazione ed una standardizzazione del pigmento con correzioni di colore mediante basi colorate standard.

I pigmenti sono incorporati sotto forma di polveri nei corpi ceramici e negli smalti ed impartiscono al prodotto la propria tipica colorazione dovuta all'assorbimento di specifiche lunghezze d'onda della luce policromatica.

Tra i pigmenti usualmente utilizzati per la colorazione di materiali ceramici si possono citare l'alluminato di cobalto CoAl_2O_4 (blu), Y_2O_3 (Zr,Pr) SiO_4 (giallo), il $(\text{Cr,Sb,Ti})\text{O}_2$ (giallo) il $\text{CaSn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SiO}_5$ (porpora), $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-x/2}$ (ove x è compreso fra 0,01 e 0,1)

Nella tecnica nota la colorazione dei prodotti ceramici viene pertanto normalmente ottenuta macinando a secco o ad umido i materiali responsabili della colorazione con gli altri componenti del materiale ceramico e sottoponendo quindi l'impasto (eventualmente opportunamente sagomato) agli usuali cicli di cottura.

Oppure coloranti ceramici vengono fusi insieme al batch di fusione in modo da ottenere graniglie o fritte colorate le quali a loro volta vengono incorporate nei

FI 2002A000038

materiali ceramici secondo le tecniche in uso nella tecnologia ceramica.

Nel caso dello smalto questo viene applicato a secco od ad umido su un supporto ceramico e quindi sottoposto agli usuali cicli di cottura

E' inoltre noto che un modo alternativo per ottenere la colorazione dei materiali ceramici consiste nell'applicazione al substrato opportunamente preparato di coloranti liquidi costituiti da soluzioni di sali inorganici, generalmente di metalli della transizione, o di composti metallorganici con azione cromofora in acqua ed eventualmente altri solventi o loro miscele.

Queste soluzioni possono venire anche pre-miscelate con polveri ceramiche che poi sono applicate sul substrato (ad esempio il supporto ceramico da gres o lo smalto di base di una piastrella ceramica).

Il substrato viene poi sottoposto ad opportuno trattamento termico come descritto in precedenza.

Normalmente i coloranti liquidi sono soluzioni acquose (contenenti sostanze bagnanti, sospensivanti e lubrificanti) di sali di metalli di transizione come ad esempio sali di: Co^{++} , Ni^{++} , Cr^{+++} , Cu^{++} ecc.

I coloranti ceramici tradizionali come sopra indicati presentano però alcuni inconvenienti.

A causa del metodo di preparazione sopra descritto non si riesce a garantire una costanza nel colore e quindi sono necessarie correzioni con coloranti diversi e di maggiore intensità, questo fatto oltre al costo della operazione può portare a dei problemi nella applicazione dei coloranti soprattutto quando i prodotti di taglio risultano poco compatibili con i materiali ceramici da colorare.

La presenza dei sali solubili costringe ad una operazione di lavaggio e di essiccazione che ha un costo industriale e non preserva dal rischio di avere nel



pigmento finale dei residui che potrebbero compromettere l'applicazione ceramica.

Un altro problema è costituito dalle dimensioni delle particelle, ad esempio, come detto sopra, i pigmenti dopo la calcinazione devono essere macinati perché la loro capacità colorante e la qualità dei materiali ceramici dipende dalle dimensioni delle particelle e quindi la distribuzione granulometrica dipende dalla efficacia del processo di macinazione.

Un terzo punto è la relativa bassa purezza dei materiali che può essere origine di problemi nella qualità del prodotto applicato derivante dalle materie prime impiegate e dal processo.

I problemi che si presentano con i coloranti in forma liquida risiedono nella difficoltà ad ottenere una ampia gamma di tonalità di colore: in effetti durante il processo di cottura sul substrato ceramico i sali metallici ed i composti metallorganici si decompongono ed il risultato cromatico finale è quello relativo allo specifico ossido del metallo di transizione.

Inoltre la presenza di sali di metalli della transizione in soluzione rende questi prodotti molto tossici per gli utilizzatori finali.

In letteratura (vedi ad esempio Claus Feldman "Preparation of Nanoscale Pigment Particles" Adv. Mater. 2001, 13, No. 17, September 3 pp. 1301 - 1303; Claus Feldman et al. "Polyol-Mediated Preparation of nanoscale Oxide Particles" Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, No. 2 pp. 359 – 362 e Jacqueline Merikhi et al. "Sub-micrometer CoAl_2O_4 pigment particles – synthesis and preparation of coatings" J. Mater. Chem. 2000, 10, 13311-1314) sono descritte sostanze inorganiche contenenti ossidi di metalli in forma di particelle di dimensioni nanometriche. In particolare sono descritte sospensioni di particelle

di CoAl_2O_4 , TiO_2 , ZnCo_2O_4 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , CoO , ZnO , Cu_2O , Cr_2O_3 , $\text{Ti}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})\text{O}_4$, oltre metalli del tipo: Sn^0 Fe^0 Ru^0 Au^0 Co^0 Ni^0 leghe Ni-Co Ag^0 Pd^0 Rh^0 Pt^0 aventi dimensioni nanometriche. Tuttavia nessuna indicazione riguardo al loro uso come coloranti ceramici per la decorazione del gres o degli smalti ceramici viene riportata in questi documenti.

A questo proposito va notato che i prodotti suddetti non possono essere assimilati a coloranti ceramici, ad esclusione del CoAl_2O_4 del quale però, come detto, viene indicato solo il possibile uso come materiale di coating di superfici planari o di eventuali altre particelle (Merikhi, Feldmann 2000).

Infine per quanto riguarda i pigmenti metallici l'uso dell'oro colloidale nella colorazione del vetro è nota da tempo tuttavia non è stato mai trovato un suo uso come colorante ceramico ad alta temperatura come nel nostro caso.

Alla luce di quanto detto sopra è evidente l'interesse a sviluppare coloranti ceramici che consentano di ovviare ai problemi illustrati.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

E' stato ora sorprendentemente trovato che coloranti ceramici, come sopra definiti, costituiti da particelle di dimensioni nanometriche (cioè aventi in genere diametro medio compreso fra 10 e 600 nm) permettono di superare i problemi sopra descritti.

Le loro dimensioni e la loro alta dispersione nel mezzo liquido permette un uso innovativo nelle applicazioni ceramiche.

Le dimensioni che vanno da poche decine a qualche centinaio di nanometri permettono, su un supporto ceramico con porosità anche molto ridotta, la penetrazione del pigmento per un consistente strato di materiale (fino a qualche mm) oppure la distribuzione del medesimo su una superficie planare

FI 2002A000038

di vetro o di smalto.

Inoltre le particelle nanometriche hanno la esatta stechiometria dei pigmenti ceramici voluti (quindi inerti) pertanto in sospensione non si avranno specie ioniche di metalli di transizione con tutti i problemi ambientali che questo comporta.

I coloranti secondo la presente invenzione sono quindi costituiti da sospensioni di particelle nanometriche, in cui il solvente è costituito da glicole dietilenico (DEG, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) o glicole etilenico ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) o comunque un alcol ad alto punto di ebollizione.

Più particolarmente i pigmenti secondo la presente invenzione sono costituiti da sospensioni di particelle aventi dimensioni nanometriche di composti dei metalli cromogeni scelti nel gruppo costituito da:

Au, Al, Cu, Cr, Co, Dy, Fe, Gd, Y, La, Mo, Mn, Ni, Pr, Si, Ti, Zr, W, Ag

ove per "composti", secondo l'invenzione si intendono gli ossidi, ossidi misti, silicati di tali composti.

Particolari coloranti ceramici secondo l'invenzione sono sospensioni come definite di:

$\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ove: M^{II} è scelto nel gruppo costituito da: Fe, Zn, Co, Ni, Mn ed M^{III} è scelto nel gruppo costituito da: Fe, Al, Cr, Mn

CoAl_2O_4 blu

$\text{Ti}(\text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$ giallo

$(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$ giallo

$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$ turchese

$(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ rosso

$(\text{Al}, \text{Cr})\text{MO}_3$ rosso ove M = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm,

FI 2002A 000038

Yb

 $\text{CaSn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{SiO}_5$ porpora (ove x è compreso fra 0,01 e 0,1) $\text{Ti}(\text{Sb},\text{Ni})\text{O}_2$ giallo $(\text{Zr},\text{V})\text{O}_2$ arancio $(\text{Sn},\text{V})\text{O}_2$ giallo $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-x/2}$ porpora Au^0 Ag^0 Cu^0

La preparazione dei coloranti secondo l'invenzione avviene con procedimenti noti secondo il processo polyol ampiamente descritto in letteratura.

In breve il processo consiste nell'utilizzo di un alcool ad alto punto di ebollizione che consente di lavorare ad alte temperature e di complessare le particelle in via di formazione impedendone l'accrescimento.

Normalmente si procede aggiungendo ad un volume noto di alcool (ad esempio DEG) i sali (preferibilmente acetati, carbonati, solfati, ossalati, cloruri) dei metalli desiderati. Si scalda quindi la soluzione e contemporaneamente si mantiene in agitazione fino a completa solubilizzazione dei sali. Si aggiunge acqua in opportuna quantità per facilitare l'idrolisi dei sali (che porta alla formazione dei relativi ossidi) e si scalda fino ad una temperatura che dipende dal pigmento che si vuole preparare e comunque superiore a 150 °C.

L'alcool non solo aiuta la formazione degli ossidi ma grazie alla sua capacità di complessante impedisce l'accrescimento delle particelle.

Dopo un periodo di permanenza ad alta temperatura che varia da sistema a sistema si ottiene una sospensione che, una volta lasciata raffreddare a



temperatura ambiente, viene utilizzata tal quale oppure centrifugata ed essiccata.

Preferibilmente, qualora si vogliano produrre sospensioni di particelle nanometriche di metalli (come ad esempio nel caso di Au^0 , Ag^0 o Cu^0 , si aggiungono all'alcol altobollente gli opportuni colloidali protettori, come ad esempio polivinilpirrolidone, polimero formato da monomeri di formula $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})$, (tipo ACRILEM CL) o resine a base poliuretanica (tipo IDROCAP 200).

Secondo una particolare realizzazione del processo si aggiungono velocemente i reagenti (soluzioni di sali di metalli) al solvente (ad esempio acqua e DEG) portato preventivamente alla temperatura di idrolisi voluta e quindi, dopo un tempo che dipende anch'esso dal sistema sintetizzato, si porta la sospensione a temperatura ambiente e si procede come sopra descritto.

Secondo questa particolare realizzazione si utilizzano solventi polari per facilitare la solubilizzazione dei sali precursori e quindi si anidrifca l'ambiente di reazione con anidrificanti del tipo Ca Cl_2 o Na_2SO_4 .

Una ulteriore particolare realizzazione del processo consiste nell'utilizzare un solvente immiscibile nell'alcol alto bollente e quindi creare una emulsione di micelle di dimensioni nanometriche, la successiva aggiunta di acqua alla sospensione in agitazione favorirà l'idrolisi e le dimensioni finali delle particelle saranno controllate dalle dimensioni delle micelle formate in precedenza.

E' interessante notare che le sospensioni ottenute hanno colorazione diversa (spesso completamente diversa) da quella (assolutamente imprevedibile a priori) che esse vengono ad impartire al prodotto finito una volta terminati i processi di cottura cui il materiale ceramico viene sottoposto come potrà

essere meglio compreso dagli esempi qui di seguito riportati.

La presente invenzione riguarda inoltre un particolare processo di controllo della purezza e del grado di formazione delle particelle nanometriche.

Secondo detto processo la sospensione viene sottoposta ad un ciclo di dialisi su membrane, in questo modo a seconda della soluzione di lavaggio adottata si arricchisce la sospensione finale nel solvente voluto (acqua, alcool) ed è possibile eliminare gli anioni dei sali metallici utilizzati e quindi controllare la resa della reazione mediante l'analisi chimica sulla soluzione di lavaggio: infatti la presenza dello ione metallico nella soluzione di lavaggio ha il significato che la reazione di idrolisi e la successiva formazione delle particelle non è stata completa e ioni del metallo che non ha reagito sono passati attraverso la membrana nella soluzione di lavaggio. In scala industriale questa operazione può essere condotta attraverso un processo di ultrafiltrazione.

Se preferito i coloranti ceramici secondo l'invenzione, oltre che in forma di sospensione, possono essere ottenuti in forma di polveri per centrifugazione delle sospensioni ed essiccazione del precipitato. In questo caso essi potranno essere risospesi in un solvente opportuno prima dell'applicazione o applicati come tali con le tecniche di decorazione ceramica nota in corpi ceramici od in smalti od in graniglie.

Qui di seguito vengono riportati alcuni esempi di preparazione dei coloranti secondo l'invenzione. Per ogni esempio si descrivono due diversi processi di preparazione

Esempio 1a

2,84 cm³ di $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 0,15 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0,11 gr SbCl_3 vengono disciolti in 100 cm³ di DEG (dietilenglicol), si aggiungono a

FI 2002A000038

temperatura ambiente 2 cm^3 di H_2O e quindi la soluzione viene scaldata a 120°C .

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 2 h e quindi si innalza la temperatura fino a 180°C e si lascia a questa temperatura per 4 ore.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione di colore verdastro.

La sospensione viene privata degli eventuali sali in eccesso mediante dialisi su membrana.

Esempio 1b

$2,84 \text{ cm}^3$ di $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $0,15 \text{ Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $0,11 \text{ gr}$ SbCl_3 vengono disciolti in una minima quantità di DEG, la soluzione viene quindi anidrificata per sbattimento in presenza di CaCl_2 e aggiunta al solvente ad esempio DEG alla temperatura di 180°C .

Quindi si opera come descritto nel metodo 1a.

Esempio 2a

$3,22 \text{ gr}$ di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $0,17 \text{ gr}$ di NH_4VO_3 e $2,08 \text{ cm}^3$ di TEOS (tetraetilortosilicato) vengono disciolti in 100 cm^3 di DEG (dietilenglicol), si aggiungono a temperatura ambiente 2 cm^3 di H_2O e quindi la soluzione viene scaldata a 120°C .

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 30 minuti e quindi si innalza la temperatura fino a 180°C e si lascia a questa temperatura per 4 ore.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione di colore giallo verde.

Esempio 2b

$3,22 \text{ gr}$ di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $0,17 \text{ gr}$ di NH_4VO_3 e $2,08 \text{ cm}^3$ di TEOS vengono

disciolti in una minima quantità di DEG, la soluzione viene quindi anidrificata per sbattimento in presenza di CaCl_2 e aggiunta al solvente ad esempio DEG alla temperatura di 180 °C.

Quindi si opera come descritto nel metodo 2a.

Esempio 3a

0.10 gr di AuCl_3 vengono disciolti in 50 cm³ di DEG (dietilenglicol), si aggiungono a temperatura ambiente 0.5 cm³ di polivinilpirrolidone (colloide protettore) ACRILEM CL e quindi la soluzione viene scaldata a 180°C.

Si lascia sotto agitazione a riflusso per 1h.

Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si ottiene una sospensione di colore rosso.

Esempio 3b

0.10 gr di AuCl_3 e 0.5 cm³ di polivinilpirrolidone (colloide protettore) ACRILEM CL vengono disciolti in una minima quantità di DEG, la soluzione viene quindi anidrificata per sbattimento in presenza di CaCl_2 e aggiunta al solvente ad esempio DEG alla temperatura di 180 °C.

Quindi si opera come descritto nel metodo 3a.

Al posto dell'ACRILEM, polivinilpirrolidone come protettore, si può utilizzare anche IDROCAP 200 resina a base poliuretanica.

Applicazioni

I pigmenti secondo l'invenzione oltre a dare ottimi risultati nella colorazione dei prodotti ceramici si sono inoltre sorprendentemente rivelati particolarmente adatti per la colorazione di filati e tessuti.

Oltre alla colorazione i coloranti descritti utilizzati sui tessuti hanno mostrato sorprendentemente caratteristiche inusuali per quanto riguarda ad esempio la



protezione UV , l'isolamento termico e quindi la riemissione della radiazione elettromagnetica nello spettro IR.

Le sospensioni hanno con alcuni materiali come per esempio quello a base di oro e i pigmenti colorati mostrato anche inaspettate qualità estetiche sui tessuti.

Le sospensioni dell'esempio 1 vengono applicate su supporto crudo da gres porcellanato, dopo cottura in ciclo usuale da gres si osserva la comparsa di una colorazione giallo arancio. La colorazione è causata dal pigmento $Ti(Sb,Cr)O_2$

Le sospensioni dell'esempio 2 vengono applicate su supporto crudo da gres porcellanato, dopo cottura in ciclo usuale da gres si osserva la comparsa di una colorazione celeste dovuta al pigmento di formula $(Zr,V)SiO_4$.

Le particelle di Au^0 di dimensioni nanometriche, come ottenute secondo l'esempio 3, applicate su un substrato ceramico tipo ad esempio gres porcellanato crudo una volta che il supporto è stato cotto a temperature usuali dei cicli ceramici per gres ($1200^\circ C$ ed oltre) permettono di ottenere una colorazione rossa assolutamente inaspettata a quella temperatura.

Le sospensioni dell'esempio 1-3 possono anche essere applicate su superfici vetrose tipo vetri o smalti o substrati ceramici che hanno già subito trattamento termico in questo caso dopo una cottura a temperature comprese tra $500^\circ C$ e $800^\circ C$ si osserva ugualmente la formazione del colore.

Le sospensioni degli esempi 1-3 possono essere ovviamente applicate anche su supporti di materiali non ceramici (plastiche, metalli) quando sia necessario sottoporre detti materiali a trattamenti termici a bassa temperatura che permettano la formazione di layer colorati o con particolari qualità chimico-

FI 2002A000038

fisiche.

Tutte le sospensioni secondo l'invenzione possono essere impiegate per l'applicazione insieme ai comuni agenti noti allo stato dell'arte come lubrificanti inspessenti ecc..

Tutte le sospensioni possono essere utilizzate in applicazioni tessili sia ad esempio mediante la tecnica della impregnazione delle fibre che della spalmatura con adeguato mezzo addensante a seconda delle specifiche caratteristiche chimico-fisiche del materiale.

FI 2002A000038

Rivendicazioni

1. Coloranti ceramici in cui le particelle di colorante hanno dimensioni nanometriche.
2. Coloranti ceramici secondo la rivendicazione 1 in cui le particelle hanno dimensioni comprese fra 10 e 600 nm.
3. Coloranti ceramici secondo le rivendicazioni 1 e 2 in forma di sospensioni.
4. Coloranti ceramici secondo la rivendicazione 3 in cui il solvente della sospensione è un alcool altobollente.
5. Coloranti secondo la rivendicazione 4 in cui l'alcool altobollente è scelto nel gruppo costituito da: da glicole dietilenico o glicole etilenico.
6. Coloranti secondo le rivendicazioni 1 e 2 in forma di polveri.
7. Coloranti secondo le rivendicazioni 1 - 6 in cui le particelle nanometriche sono scelte nel gruppo costituito da:
 $M^I M^{III}_2 O_4$ ove: M^I è scelto nel gruppo costituito da: Fe^{II}, Zn, Co, Ni, Mn ed M^{III} è scelto nel gruppo costituito da: Fe^{III}, Al, Cr, Mn
 $CoAl_2O_4$, $Ti(Sb, Cr)O_2$, $(Zr, Pr)SiO_4$, $(Zr, V)SiO_4$, $(Al, Cr)_2O_3$, $(Al, Cr)MO_3$ (ove M = Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), $CaSn_{1-x}Cr_xSiO_5$, $Ti(Sb, Ni)O_2$, $(Zr, V)O_2$, $(Sn, V)O_2$, $Sn_{1-x}Cr_xO_{3-x/2}$ (ove x è compreso fra 0,01 e 0,1), Au^0 , Ag^0 , Cu^0 .
8. Processo per la preparazione di coloranti ceramici secondo le rivendicazioni 1 - 7 in cui:
 - ad un volume noto di alcool si aggiungono i sali dei metalli desiderati e si scalda quindi la soluzione sotto agitazione fino a completa solubilizzazione dei sali.

- si aggiunge acqua in opportuna quantità per facilitare l'idrolisi dei sali e si scalda fino ad una temperatura superiore a 150 °C.
- terminata la reazione, si lascia raffreddare la sospensione formatasi fino a temperatura ambiente,
- si sottopone la sospensione così ottenuta a dialisi o ad ultrafiltrazione per eliminare i sali e/o sostituire il solvente;
- eventualmente si centrifuga la sospensione e si raccoglie ed essicca il precipitato.

9. Processo per la preparazione di coloranti ceramici secondo le rivendicazioni

1 – 7 in cui:

si aggiungono velocemente i reagenti (soluzioni di sali di metalli) ad un solvente polare portato preventivamente alla temperatura di idrolisi voluta e quindi si porta la sospensione a temperatura ambiente e si anidrifca l'ambiente di reazione con anidrificanti procedendo poi come riportato nella rivendicazione

8.

9. Processo per la preparazione di coloranti ceramici secondo le rivendicazioni

1 – 7 in cui :

- si sciolgono i sali nell'alcol alto bollente alla adeguata temperatura;
- si aggiunge un solvente immiscibile nell'alcol alto bollente formando una emulsione di micelle di dimensioni nanometriche
- si aggiunge la necessaria quantità d'acqua alla sospensione in agitazione lasciando reagire ad una temperatura superiore a 150°C;
- si lascia raffreddare fino a temperatura ambiente procedendo poi come riportato nella rivendicazione 8.

10. Uso dei coloranti secondo le rivendicazioni 1 – 7 per la colorazione di



FI 2002A000038

materiali ceramici, corpi ceramici , smalti.

11. Uso dei coloranti secondo le rivendicazione 1 – 7 per la colorazione di tessuti in fibra o in pezza.

Firenze 8 Marzo 2002

p. COLOROBIA ITALIA SpA

Il Mandatario

Livio Brighenti

Dr. Livio Brighenti della NOTARBARTOLO & GERVASI SpA



CAMMINO DI MERCATO INDUSTRIALE
ATTIVITA' DI SERVIZI
Prestazioni di servizi di
Gestione e servizi
Il Funzionario

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.